

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-299828  
(43)Date of publication of application : 14.11.1995

(51)Int.CI. B29C 41/12  
B29C 41/42  
B29C 41/46  
C07D317/00  
C08J 5/18  
G02F 1/1335  
// B29L 7:00  
C08L 69:00

(21)Application number : 06-231126

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 27.09.1994

(72)Inventor : TAKEYA YUTAKA  
YONEMURA ARITAMI  
IWATA KAORU  
NITTA HIDEAKI  
SASAKI TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 05248082 Priority date : 04.10.1993 Priority country : JP  
05263701 21.10.1993 JP  
06 41001 11.03.1994 JP

## (54) OPTICAL POLYCARBONATE FILM AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical polycarbonate film excellent in optical characteristics such as transparency or the like.  
CONSTITUTION: In producing an optical polycarbonate film by spreading a dope over the surface of a support and heating the formed layer to evaporate a solvent, the dope to be used is prepared by a dissolving 10 pts.wt. of polycarbonate in 25-150 pts.wt. of a solvent containing 60wt.% or more of dioxolane. This polycarbonate film has a specific retardation value.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.1997  
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.10.1999  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3062014  
[Date of registration] 28.04.2000  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-18578  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 25.11.1999  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-299828

(43)公開日 平成7年(1995)11月14日

(51)Int.Cl.<sup>®</sup>  
B 2 9 C 41/12  
41/42  
41/46  
C 0 7 D 317/00  
C 0 8 J 5/18

識別記号  
7639-4F  
7639-4F  
7639-4F  
CEZ

府内整理番号  
7639-4F  
7639-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-231126  
(22)出願日 平成6年(1994)9月27日  
(31)優先権主張番号 特願平5-248082  
(32)優先日 平5(1993)10月4日  
(33)優先権主張国 日本(JP)  
(31)優先権主張番号 特願平5-263701  
(32)優先日 平5(1993)10月21日  
(33)優先権主張国 日本(JP)  
(31)優先権主張番号 特願平6-41001  
(32)優先日 平6(1994)3月11日  
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003001  
帝人株式会社  
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  
(72)発明者 竹谷 豊  
東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内  
(72)発明者 米村 有民  
東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内  
(72)発明者 岩田 薫  
東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内  
(74)代理人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学用ポリカーボネートフィルムおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、透明性等の光学特性に優れた光学用ポリカーボネートフィルムおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 すなわち本発明は、ドープを支持体上に流延し、これを加熱して溶媒を蒸発させフィルムを製造するに際し、ジオキソランを60重量%以上含有する溶媒25～150重量部に対し、10重量部のポリカーボネート樹脂を溶解させたドープを使用することを特徴とする光学用ポリカーボネートフィルムの製造方法である。また、本発明は特定のリターデーション値を有するポリカーボネートフィルムである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ドープを支持体上に流延し、これを加熱して乾燥させフィルムを製造するに際し、ジオキソランを60重量%以上含有する溶媒25～150重量部に対し、10重量部のポリカーボネートを溶解させたドープを使用することを特徴とする光学用ポリカーボネートフィルムの製造方法。

【請求項2】 ポリカーボネートの粘度平均分子量が10,000以上200,000以下である請求項1記載の光学用ポリカーボネートフィルムの製造方法。

【請求項3】 溶媒がジオキソランを60重量%以上含有し、残りの成分がシクロヘキサン、テトラヒドロフルオロおよびジオキサンからなる群より選ばれる少なくとも一種の有機溶媒である請求項1記載の光学用ポリカーボネートフィルムの製造方法。

【請求項4】 ドープを支持体上に流延し、溶媒含有量が5～25重量%になるまで乾燥したフィルムを支持体から剥離し、巾方向に収縮可能な状態で、下記式(I)を満足する温度(T)の範囲でそのTg'の推移に合せて連続的または逐次的に昇温して乾燥することを特徴とする請求項1記載の光学用ポリカーボネートフィルムの製造方法。

## 【数1】

$$(R_{40} - R_0) \cdot 10^4, M_w <$$

[式中、Mwはポリカーボネートの粘度平均分子量を表す。]

【請求項7】 ポリカーボネートの粘度平均分子量(Mw)が40,000以上200,000以下である請求項6記載の光学用ポリカーボネートフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光学用ポリカーボネートフィルムおよびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネートフィルムは包装用途、光学装置、表示装置その他各種産業用途に使用されているが、最近液晶表示装置など光電子装置において位相差板、偏光板、プラスチック基板等の材料として注目されその実用化が進められている。とりわけ、近年の液晶ディスプレーなかても進歩が著しいSTN型液晶ディスプレー系においては画像の正面および斜め方向から見た視認性を向上させるために液晶層と偏光板との間に使用する位相差フィルムとして注目される。この位相差フィルムは、液晶層を透過した梢円偏光を直線偏光に変換する役割を担っている。そして、その材質は主としてビスマスフェノールAからなるポリカーボネートの一軸延伸フィルムが用いられている。その理由は、(1)透明性が高い、(2)光学異方性を制御することが比較的容易である、(3)耐熱性が比較的高い、(4)均質性が高いなど位相差板に要求される性質が優れているからであ

$$Tg' - 50^\circ\text{C} \leq T \leq Tg' \quad \dots \quad (\text{I})$$

[Tg'(℃)は残留溶媒を含むポリカーボネートのガラス転移点である。]

【請求項5】 ドープを支持体上に流延し、これを加熱して溶媒を蒸発させフィルムを製造する方法において、ジオキソランを60重量%以上含有する溶媒25～150重量部に対し、10重量部のポリカーボネートを溶解させたドープを支持体上に流延し、溶媒含有量が5～25重量%になるまで乾燥した後、フィルムを支持体から剥離し、巾方向に収縮可能な状態で、下記式(I)を満足する温度(T)の範囲でそのTg'の推移に合せて連続的または逐次的に昇温して乾燥することを特徴とする光学用ポリカーボネートフィルムの製造方法。

## 【数2】

$$Tg' - 50^\circ\text{C} \leq T \leq Tg' \quad \dots \quad (\text{I})$$

[Tg'(℃)は残留溶媒を含むポリカーボネートのガラス転移点である。]

【請求項6】 フィルム面に対して垂直な方向のレターデーション値(R<sub>0</sub>)およびそれに対してフィルムの遅相軸を傾斜軸として40°傾けて測定したレターデーション値(R<sub>40</sub>)が下記式(II)を満足する光学用ポリカーボネートフィルム。

## 【数3】

$$3.0 \quad \dots \quad (\text{II})$$

る。

【0003】しかし、ビスマスフェノールAからなるポリカーボネートフィルムにも欠点がある。このフィルムは均質性の面から、一般にはビスマスフェノールAからなるポリカーボネートの塩化メチレン溶液からキャストされるが、位相差板用や液晶基板用フィルムは厚膜であるため高濃度ドープからキャストする必要がある。しかしながら、このポリマーの溶解度は20重量%程度であり十分に高いとは言えない。しかも、高濃度ドープではポリマーは安定に存在せず、時間と共に結晶化に伴う白濁化やゲル化が、特に、製膜過程で白濁化（結晶化）が生じる場合が多い。

【0004】さらに、これらの光電子装置に使用されるフィルムは電子部品として周辺部品に悪影響を与えないこと、例えば長期間高温高湿度の雰囲気で使用される場合に分解して塩素イオン等を生しないことも必要である。通常このような光学用途には上述のように塩化メチレン溶液からキャスト製膜されたポリカーボネートフィルムが使用されるがこれらの要求を充足しているとは言い難い。

【0005】位相差フィルムや液晶基板用フィルムに於いては高度の表面平滑性と制御された配向が要求されるが塩化メチレン溶液からこれらの要求を満足させる高度の品質の製品を得ることは容易ではない。

【0006】この様な、フィルムの製造にはその均一性を維持するため押出し成形ではなく、溶液状態からの塗

膜を乾燥させるキャスト法が使用される。この溶液（ドープ）を作成する場合、これまでポリカーボネートに対しては、主として塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素が溶媒として頻度高く使われている。しかしながら、これらの溶媒はハロゲンを含有しているので、その溶媒成分を蒸発、揮散させるに際して空気中の水蒸気成分と反応して、例えば、塩化水素で代表されるハロゲン化水素の副生が起り、基板の腐食、あるいは作業環境の劣化等、環境上の問題を生じる可能性が多いと言われている。

【0007】またこのような、ハロゲン系溶媒を使用したドープからキャスト製膜したフィルムまたは基板（シート）中には微量の塩素などのハロゲン元素が残存するが、透明電極を構成するITO（酸化インジウム）やTFT（Thin Film Transistor）等の構成成分に対する影響が懸念される。高沸点の含ハロゲン系溶媒を使用したポリカーボネート溶液からキャスト製膜する場合には特に問題になる。

【0008】さらに、例えば塩化メチレン、テトラクロロエタン等の溶媒はポリカーボネートとの親和性が良く、そのため、溶液の粘度が高くなる傾向を示し、同じ濃度で溶解させた場合粘度が極端に高くなり取扱い上問題を生じる場合や、逆に粘度を同じにするとより重合度の高いポリカーボネートを有利な濃度に溶解させることができなくなる等の弱点を持っている。

【0009】同一ポリマーの樹脂溶液を異なる溶媒を用いて作成すると、その粘度は樹脂と溶剤との相互作用に支配される。通常、粘度の高い溶液を与える溶媒はそれが低い溶媒より、樹脂-溶媒間の親和性が高くその様な溶媒中では、樹脂はより線状に延びた、分子間の絡み合いが起こり易い状態で存在し、一方親和性の低い溶媒中では樹脂分子はよりれまつた状態で、分子間の絡み合いの起こりにくい状態で存在するとされている。一般にポリカーボネートの塩化メチレン溶液は粘度が高くこの溶液のキャストにより得られるフィルムは配向しやすく結果としてリターデーションの大きいフィルムになり易い欠点があった。

【0010】一方、ハロゲン元素を含有しない溶媒であるテトラヒドロフランにポリカーボネートを溶解させ、ドープを作成する事も可能で、これを適当な基板に塗布し溶媒を蒸発乾燥させポリカーボネートの薄膜を得る方法が考えられる。しかしながら、テトラヒドロフランはポリカーボネートの溶媒として良好とは言えない。例えば、ポリカーボネートのテトラヒドロフラン溶液の場合、ポリカーボネート樹脂濃度が10重量%を越すと、ポリカーボネートの分子量に依存する傾向があるものの、樹脂液組成物を調製した後、時間と共に、液組成物がゲル状態に変化し、まず見かけの溶液粘度の上昇が認められ、にごりの発生と共に、完全白濁状態のゲルとなり、最終的には流動性が欠落する状態となるので、ドー

プとして実用上に大きな問題がある。またテトラヒドロフラン溶液をキャストした膜厚の大きいフィルムは乾燥途中で特に白濁が発生し易い。

【0011】前述したようにテトラヒドロフランは安定性に問題を有している。また現在ポリカーボネートを溶解させるために、主として使用されている塩化メチレンには環境問題等がある。すなわち、塩化メチレンは発ガン性の恐れがあり、規制の対象になりつつある。その上、低沸点（沸点41°C）であるために工程から系外に揮散しやすく環境汚染が倍加される。

【0012】このために、これに代わる溶媒として、特開平2-227456号公報では、ジオキサンを用いることが提唱されている。しかしながら、ジオキサンは、1,4-の位置にエーテル結合を有する環状エーテルであり、その極性が、分子内部で相互に打ち消し合うので、ポリカーボネートのような極性の高分子を溶解する効能に限界があると判断でき、実際、ポリカーボネート20重量%以上の濃度では、溶解しない状態になることが多い。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ハロゲンを含有しない安定な低粘度のドープを使用し、光学特性、透明性等に優れた光学用ポリカーボネートフィルムを製造することを目的とする。また、本発明は、優れた光学特性を有するポリカーボネートフィルム、特に液晶表示装置に適用した場合視野依存性の少ない表示体を与えることが出来るフィルムを提供することを目的とする。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は広範な検討を行い、キャストフィルムの製造に適した、溶媒、製膜条件等を検討した結果本発明に到達したものである。

【0015】即ち、本発明は、ドープを支持体上に流延し、これを加熱して乾燥させフィルムを製造するに際し、ジオキソランを60重量%以上含有する溶媒25～150重量部に対し、10重量部のポリカーボネートを溶解させたドープを使用することを特徴とするポリカーボネートフィルムの製造方法である。

【0016】本発明は、ポリカーボネートフィルムをキャスト法により製造するに際し、ジオキソランを主成分とする溶媒を用いた、保存安定性に優れたポリカーボネートドープを使用するものである。ジオキソランは、環状エーテル結合が、1,3-の位置に存在する5員環の環状エーテルであり、常圧での沸点は約76°C近辺に存在する。

【0017】本発明において、ポリカーボネートの溶解に使用する溶媒は、ジオキソラン単独溶媒または混合溶媒である。混合溶媒の場合は60重量%以上、好ましくは80重量%以上がジオキソランであることが望ましく、60重量%未満になるとジオキソラン特有の性能を発揮せず好ましくない。40重量%以下で存在する

溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等から選ばれる少なくとも一種の有機溶媒であれば、本発明のキャストフィルム用の安定なポリカーボネートドープを作成することが出来る。これらの添加量や種類は、例えばキャスト成形物表面の平滑性の向上（レバリング効果）、蒸発速度や系の粘度調節などその溶媒の添加目的およびその効果により決定することができる。

【0018】本発明に於いてジオキソランと混合して使用する溶媒として、場合により塩化メチレンやジクロロエタンその他のハロゲン系溶媒をフィルム中に残存するハロゲン量が過剰に成らない範囲で使用することも可能である。本発明の方法によると、フィルム中のハロゲンイオン（特に塩素イオン）量を低く抑えることができるので、厳しい環境下で長期間使用される液晶表示装置の部品、電子部品として優れた性能を示すことが期待される。

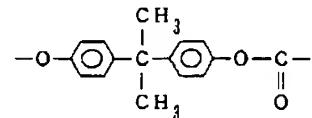
【0019】本発明のドープのホリカーボネートの溶解比率については、ホリカーボネート樹脂10重量部に対して溶媒が25重量部から150重量部であることすなわちドープ中のホリカーボネートの濃度が6～29重量%であることが望ましく、ホリカーボネートの比率が上昇すると、結晶化の進行が観測され、流動性が低下するので好ましくない。また、溶媒の存在割合が、150重量部よりも上昇すると、ドープの保存安定性には問題がないものの、ホリカーボネートの実効濃度が低下して実用上、好ましくない。溶液の操作性の面から、より好ましくは、ホリカーボネート樹脂10重量部に対して溶媒が25重量部から100重量部であることが望ましい。

【0020】上記ドープは、ホリカーボネートを、通常、室温以上溶媒の沸点以下の温度で溶媒に溶解して製造されるが、40℃以上70℃以下で溶解させることができない。

【0021】本発明で使用するホリカーボネートについて特に制約はない。希望するフィルムの諸特性が得られるホリカーボネートであれば特に制約はない。一般に、ホリカーボネートと総称される高分子材料は、その合成手法において重縮合反応が用いられて、主鎖が炭酸結合で結ばれているものを総称するが、これらの中でも、一般に、フェノール誘導体と、ホスゲン、ジフェニルカルボネート等からの重縮合で得られるものを意味する。通常、ビスフェノール-Aと呼称されている2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブロバンをビスフェノール成分とする下記繰返し単位で表わされるホリカーボネートが好ましく選ばれるが、適宜各種ビスフェノール誘導体を選択することで、ホリカーボネート共重合体を構成することが出来る。

【0022】

【化1】



【0023】かかる共重合成分としてこのビスフェノール-A以外に、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン（以下ビスフェノール-Zと略記）、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン（以下ビスフェノールFLと略記）、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)ブロバン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロブロバン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルファン等をあげることができる。また、一部にテレフタル酸および/またはイソフタル酸成分を含むホリエステルカーボネートを使用することも可能である。このような構成単位をビスフェノール-Aからなるホリカーボネートの構成成分の一部に使用することによりホリカーボネートの性質、例えば耐熱性、溶解性を改良することが出来ることができる。

【0024】ここで用いられるホリカーボネートの粘度平均分子量は、10,000以上200,000以下であれば、好適に用いられる。2万～12万が特に好ましい。粘度平均分子量が10,000より低いと得られるフィルムの機械的強度が不足する場合があり、また400,000以上の高分子量になるとドープの粘度が大きくなり過ぎ取扱い上の問題を生じるので好ましくない。なお粘度平均分子量は、ホリカーボネートの塩化メチレン溶液中で求めた固有粘度を、マーク-ハウインク-桜田(Mark-Houwink-Sakurada)の式に代入して計算した。この際の各種係数は、例えば、ホリマー・ハンドブック 第3改訂版 ウイリー社(1989年) (Polymer Handbook 3rd Ed. Wiley, 1989) の7～23ページに記載されている。

【0025】さらに具体的にドープの粘度で表現すると、500～100,000 cP 程度であることが好ましい。ドープ粘度が500 cP 以下になると流動性が上がりすぎて取扱い上の難を来す、一方粘度が100,000 cP 以上になると平滑性に優れたフィルムを得ることが難しくなる。

【0026】同じポリマーを溶解した場合であっても溶媒によりその系の粘度は変化する、これは溶媒とポリマーの間の親和性等の差異によるものとされる。この点、本発明で使用するジオキソランは系の粘度が低くなる傾

向を示すので、同粘度であればより高濃度の溶液を得ることが可能でありその工業的価値は大きいものがある。

【0027】本発明によると、残存溶媒量の低いキャストフィルムを容易に得ることができる。例えば、塩化メチレンの沸点40℃に対してジオキソランの沸点は76℃であるが、同様の乾燥条件下で処理した場合の残存溶媒量に有意な差はない。これはオリカーボネート分子と溶媒分子の相互作用に基づくものと推定されるが全く予想されなかつた事実である。このため、本発明によるとジオキソランは塩化メチレンほど低沸点の溶媒でないにもかかわらず同様な設備、コストで工業的に有利に乾燥することが可能になる。同時にジオキソランは非ハロゲン系溶剤であるので前述のように、地球環境的にも、フィルム中の塩素イオン含量を低減させる目的にも共に有利である。

【0028】本発明においてはオリカーボネート溶液を支持体上に流延した後、加熱して溶媒を蒸発させることによりフィルムを得る。本発明のフィルム製造工程は

(1) キャスト工程、(2) 前乾燥工程、(3) 後乾燥工程の3工程からなる。(1) キャスト工程はドープを支持体に流延する工程であり、(2) 前乾燥工程は流延したドープから大部分の溶媒を蒸発除去する工程であり、(3) 後乾燥工程は残りの溶媒を除去する工程である。

【0029】すなわち本発明は、前述のドープを支持体上に流延し、溶媒含有量が5～25重量%になるまで乾燥したフィルムを支持体から剥離し、巾方向に収縮可能な状態で、下記式(1)を満足する温度(T)の範囲でそのTg'の推移に合せて連続的または逐次的に昇温して乾燥することを特徴とする光学用オリカーボネートフィルムの製造法である。

#### 【0030】

##### 【数4】

$$Tg' - 50^\circ\text{C} \leq T \leq Tg' \quad \dots \quad (1)$$

[Tg'(℃)は残留溶媒を含むオリカーボネートのガラス転移点である。]

【0031】(1) キャスト工程では、ダイから押し出す方法、ドクターブレードによる方法、リバースロールコーラーによる方法等が用いられる。工業的にはダイから溶液をベルト上もしくはドラム上の支持基板に連続的に押し出す方法が最も一般的である。

【0032】用いられる支持体としては特に限定はないが、ガラス基板、ステンレスやフェロタイプ等の金属基板、ポリエチレンテフレート等のプラスチック基板等が用いられる。しかし、本発明の主眼となる高度に光学等方性、均一性の優れたフィルムを製膜するには鏡面仕上げした金属基板が最も一般的に用いられる。

【0033】本発明のキャスト時のドープ温度は、10～60℃、好ましくは30～50℃の範囲で行われる。平滑性の優れたフィルムを得るためににはダイから押し出

された溶液が支持体上で流延・平滑化する必要がある。この際キャスト時のドープ温度が高すぎると平滑になる前に表面が乾燥・固化が起きるため好ましくない。

【0034】また、上記ドープは通常室温以上溶媒の沸点以下で保存されるが、40℃以上60℃以下の温度で保存することが好ましい。

【0035】(2) 前乾燥工程は、出来るだけ短時間に支持体上に流延された溶液から大部分の溶媒を蒸発除去する必要がある。しかしながら、急激な蒸発が起こると発泡による変形を受けるために、乾燥条件は慎重に選択すべきである。本発明においては、30～130℃、好ましくは40～120℃の範囲で乾燥される。この際、この温度の範囲で逐次または連続的に昇温乾燥を行うと、高度な平滑性を失わずに効率的な乾燥が出来る。

【0036】また、乾燥を効率的に行うために、風を送ってもよい。一般に風速は、2.0m/秒以下、好ましくは1.5m/秒以下の範囲が用いられる。それ未満では効果が十分でなく、逆にそれを越えると風の擾乱のために平滑面が得られないために好ましくない。この際、乾燥工程の初期段階では風速を抑え、逐次的ないしは連続的に風速を増す方法が好ましく用いられる。

【0037】この段階ではフィルムは支持体上にあり、この工程の最後に支持体から剥離される。その際に残留溶媒量が高いとフィルムが柔らかいためにフィルム内でオリマーの流动変形が起きる。一般には、その残留溶媒量は5～25重量%、好適には5～20重量%，さらに好適には10～20重量%の範囲が選択される。

【0038】(3) 後乾燥工程においては、支持体から剥離したフィルムを更に乾燥し、残留溶媒量を下げる。最終残留溶媒量は3重量%以下、好ましくは2重量%以下である。さらに好ましくは1重量%以下である。

【0039】この工程においては、フィルムは幅方向に収縮可能な状態とする。すなわち、テンダーでフィルムの端部を支持する方式は採用しないことが望ましい。

【0040】一般にこの工程では、ピンテンダー方式でフィルムを搬送しながら乾燥する方式が採られる。しかし、テンダー方式では、フィルムの自重、溶媒の蒸発による収縮、あるいは風圧等のためにフィルムに不均一に力が加わる。でも巻取りのたこの力は、一見僅かなようではあるが、参考例1で立証するように高度に光学等方性が要求されるフィルムの製膜には無視出来ない。しかも、この工程に入る段階では大量の残留溶媒を含むために、特に変形を受けやすい状況にあるからなおさらである。

【0041】乾燥温度T(℃)は下記式(1)を満足する範囲で行う。参考例2(図1)で立証するようにオリカーボネートのガラス転移点は残留溶媒量に大きく依存し、残留溶媒量の増加と共に顕著に低下する。それに伴って、フィルムは著しく変形しやすくなる。このような観点から、この工程での乾燥温度は特に厳密に制御する

必要があるからである。

【0042】本発明においては、乾燥温度を、

【0043】

【数5】

$$(Tg' - 50^{\circ}\text{C}) \leq T \leq Tg' \quad \dots \quad (1)$$

〔但し、 $Tg'$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) は残留溶媒を含むフィルムのガラス転移点である。〕の温度 ( $T$ ) 範囲でその  $Tg'$  の推移に合わせて連続的または逐次的に昇温して乾燥することによりこの目的が達成される。好ましくは、 $(Tg' - 20^{\circ}\text{C}) \leq T \leq Tg'$  である。

【0044】ここにおいて、 $Tg'$  は残留溶媒量に依存するばかりでなく溶媒の種類にも依存する。後乾燥工程では、フィルムが搬送されていく過程で残留溶媒が減少して行き、それに伴って  $Tg'$  は上昇して行く。従つて、この工程でフィルムの歪を生じさせずに効率的に乾燥するためには、 $Tg'$  に併せて昇温させる。温度が  $Tg' - 50^{\circ}\text{C}$  を満たす効率的に乾燥をすることが出来ないなり好ましくない。逆に  $Tg'$  を越えると歪が生じるために好ましくない。

【0045】また、温度は連続的に昇温させてもよいが、設備的には3～10段階、好ましくは4～7段階に分けてその  $Tg'$  に応じて逐次的に昇温する方法が好ましく採用される。この際、前乾燥工程同様に風を送ることにより有利に乾燥することが好ましい。

【0046】またフィルム搬送速度は、特に限定はないが一般には、0.5～1.5 m/分、好ましくは1～1.0 m/分の範囲で行われる。

【0047】このように樹脂が溶媒を含んだ状態ではそのガラス転移点 ( $Tg'$ ) が低下する。一方、溶媒を含んだ状態でフィルムを延伸すると溶媒を含まない場合と

$$(R_{40} - R_0) \cdot 10^4 / M_w <$$

式中、 $M_w$  はポリカーボネートの粘度平均分子量を表す。 $M_w$  は4万以上、20万以下であることが好ましい。なお、粘度平均分子量は、前述の方法で求めた値である。

【0053】 $(R_{40} - R_0) \cdot 10^4 / M_w$  が3.0より大きい場合はフィルムの位相差の角度依存性が大になりやすくなり、特に液晶セル用基板としては光学的等方性に欠け、同時に位相差フィルム用の原反としてもレターデーション値のばらつきが大きく好ましくない。

【0054】本発明のフィルムの膜厚には特に制約はないが、5～500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～300  $\mu\text{m}$  である。ただし、多段キャスト法やラミネート法等の活用により所望の膜厚の大きい製品をうることは可能である。

【0055】この光学用ポリカーボネートフィルムは、前述のドープを支持体に流延し、これを加熱して乾燥させることにより製造することができる。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、ジオキソランを主成分

同様、配向が生じるが、その配向量は溶媒の種類、含有量により変化する。本発明のジオキソランまたはジオキソランを主成分とする溶媒を含むポリカーボネートフィルムの場合、延伸すると配向度（リターデーション値に対応する）の延伸温度依存性は低く、同じ量の塩化メチレンを含むフィルムのそれと明らかに有利であり、このような状態で延伸することによりリターデーションのばらつきの少ない位相差フィルムを製造する場合に有利に利用することが出来る。（実施例13～17）

【0048】よって、本発明方法によって得られたフィルムを、該フィルム中の溶媒含有量が0.3～5重量%の状態、好ましくは0.5～3重量%の状態で延伸することにより、均質な位相差フィルムが得られる。

【0049】得られたフィルムの厚みは、特に制約はないが、一般には5～500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～300  $\mu\text{m}$  である。

【0050】また、本発明においては、上記フィルム製造工程は空気中で行われてもよいし、窒素ガスあるいは炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気中で行われてもよい。特に前乾燥工程は、支持体上に流延された溶液から大部分の溶媒を除去する必要があるため、安全性の面等から該不活性ガス雰囲気中で実施するのが好ましい。

【0051】本発明によれば、フィルム面に対して垂直な方向のリターデーション値 ( $R_0$ ) およびそれに対してフィルムの屋相軸を傾斜軸として40°傾けて測定したリターデーション値 ( $R_{40}$ ) が下記式(II)を満足する光学用ポリカーボネートフィルムが提供される。

【0052】

【数6】

$$3.0 \dots \dots \quad (II)$$

とする溶媒にポリカーボネートを溶解して得られる、低粘度で溶液粘度の上昇、にごりの発生のない、良好なポリカーボネートドープを使用することにより透明性に優れ、光学異方性の低いポリカーボネートのフィルムを得ることができる。

【0057】また、本発明によれば、ポリカーボネートの溶液からフィルムをキャストする際、その乾燥条件を厳密に制御することにより、光学等方性、均一性に優れた透明・平滑フィルムを得ることが出来る。

【0058】

【実施例】以下に、実施例により本発明を詳述する。実施例中の測定項目は以下の方法で測定した。

残存溶媒量：試料を150℃で16時間乾燥し前後の重量測定から求めた。

熱収縮量： $10 \text{ cm}$  の試料フィルムについて140℃、30分加熱前後の長さを測定して求めた。

リターデーション値：島津製作所（株）製紫外可視分光器（UV-240）を使用して測定した。

溶液粘度の測定：東京計器（株）B型粘度計BII型を使

用25℃で測定した。

ドープ安定性：それぞれの樹脂溶液を50mlの試料瓶に密閉し室温で放置しその外観を観察し、その外観の変化を次のように記載した。

△：3日間放置後、外観変化無し

×：3日間放置後、固化または白濁化

リターデーション：神崎製紙（株）製自動複屈折計（KOBRA-21AD）を使用し590nmの可視光における複屈折値を測定した。

【0059】【実施例1】ビスフェノールAからの構成単位よりなるポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製

パンライト、登録商標、L-1225、粘度換算分子量 24,000）12重量部をジオキソラン88重量部に加えて十分攪拌を行い、ドープを作成した。得られたドープを室温で放置し外観の変化を観測したが、ドープ作成後7日間粘度上昇は観測されず、流動性は保たれているのが観測できた。

【0060】このドープ液を、ガラス板にクリアラシス0.4mmのドクターブレードで流延して、100℃にて30分加熱処理を行い乾燥した処、透明なフィルムが得られた。

【0061】【実施例2】ビスフェノールAからの構成単位よりなるポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製

パンライト、登録商標、C-1400、粘度換算分子量 37,000）12重量部を、ジオキソラン70重量部と塩化メチレン18重量部に溶解したドープの保存安定性を調ったところ、10日間の静置ではゲル状態への変化が観測されなかった。このドープを用い実施例1と同じ方法で製膜したところ透明なフィルムが得られた。

【0062】【実施例3】ポリカーボネート樹脂（帝人化成（株）製 パンライト、登録商標、L-1225、粘度換算分子量 24,000）15重量部を予めジオキソラン55重量部とジオキサン30重量部を混合して均一となった溶媒に少しずつ加えてドープを作成した。

このドープの保存安定性を調べた処、1週間の保存でも流動性が観測され、ゲル化の挙動は認められなかった。

得られたドープを用い実施例1と同じ方法で製膜を行い、透明なフィルムを得た。

#### 【0063】【実施例4】

（ドープの作成）表1に示すポリカーボネート樹脂をジオキソランに加えて50℃で十分攪拌を行い、溶液を作成した。こうして得られたポリカーボネート樹脂液の30mlにおける粘度をB型粘度計を用いて測定した。また室温および50℃でそれぞれ放置し、3日後の外観の変化を観察したが何れも安定で外観上の変化は認められなかつた。結果をまとめ表1に示す。

【0064】（フィルムの製造）表1中の\*1で示すビスフェノールAからの構成単位よりなるポリカーボネートを20重量%の濃度となるようにジオキソランに溶解したドープを、60℃に保持したガラス板にクリアラシス0.8mmのドクターブレードで流延して、約2分間放置後、80℃、風速0.9m/sにて15分乾燥後得られたフィルムをガラス基板から剥離し、130℃、風速1m/sにて30分加熱処理を行い乾燥した。こうして透明なフィルム（ヘーザ値 0.6）が得られた。このフィルムのリターデーション値は4nmであった。

#### 【0065】【比較例1】

（ドープの作成）実施例1の操作を溶媒を塩化メチレンに変更し25℃で攪拌溶解した以外全て同様に行った。測定も同じ条件で行った。これらの結果を表1にまとめた。結果を見ると明らかなように、同条件で測定した溶液粘度はジオキソラン溶液の約2倍であった。外観上の変化は認められなかつた。

【0066】（フィルムの製造）表1中の\*1で示すポリカーボネート（C-1400）を20重量%の濃度となるように塩化メチレンに溶解したドープから得られたフィルムのヘーザ値は0.1であった。このキャスト時の基板温度は20℃、初期の乾燥温度は40℃であった。このフィルムのリターデーション値は6nmであった。

#### 【0067】

#### 【表1】

ポリカーボネート		ジオキサンを用いたドープ		塩化メチレンを用いたドープ	
構成単位	分子量 (万)	割合-ホト温度 (重量%)	粘度 (c p s)	割合-ホト温度 (重量%)	粘度 (c p s)
ビスフェノール-A *1	3.7	20	2700	20	5300
" *2	7.0	15	12000	15	27000
" *3	6.9	15	10100	15	25000
" *4	10.5	8	6200	8	15000
ビスフェノール-A (95モル%) *5					
ビスフェノール-Z (5モル%)	3.7	25	11000	25	28000
ビスフェノール-A (95モル%) *6					
ビスフェノール-Z (5モル%)	3.7	25	9800	25	27000

\*1 : C-1400、帝人化成(株)バンライト④、粘度換算分子量37,000、Tg 156°C

\*2 : 粘度換算分子量70,000、Tg 162°C

\*3 : 粘度換算分子量69,000、Tg 161°C

\*4 : 粘度換算分子量105,000、Tg 162°C

\*5 : ビスフェノール-A (95モル%) とビスフェノール-Z (5モル%) の共重合ポリカーボネート、粘度換算分子量37,000、Tg 158°C

\*6 : ビスフェノール-A (95モル%) とビスフェノール-FL (5モル%) の共重合ポリカーボネート、粘度換算分子量37,000、Tg 162°C

ポリカーボネート濃度はドープ全重量に対するポリカーボネートの重量%である

#### 【0068】 [実施例5~11、比較例2~6]

(ドープの製造) 実施例1と同様に表2に示す各種組成の溶媒に、表2に示す実施例1で使用した各種ポリカーボネートを表2に示す濃度溶解させそのドープの挙動を観察した。溶媒の組成、ドープ粘度得られたドープの安定性等について実施例1と同様な方法で測定した。その結果を表2に示した。

【0069】 (フィルムの製造) これらのドープを、ガラス板にクリアランス0.8mmのドクターブレードで

流延して、80°Cにて15分間加熱した。加熱後の残存溶媒量を表3に示す。その後フィルムをガラス板から剥離し表3に示す乾燥温度、時間で、巾方向に収縮可能な状態で加熱処理を行い乾燥し、厚さ、約100μmのフィルムを得た。こうして得られたフィルムの残存溶媒量、ヘーズ値、リターデーション、その熱収縮率、フィルムの濁度を測定し、それらの結果を表3に記載した。

#### 【0070】

【表2】

番号	ポリカーボネート		溶媒		ポリカーボネート濃度 (重量%)	ドープ粘度 (c p s)	ドープ 安定性 3日後
	種類	分子量 ( $\times 10^4$ )	ジオキサン (重量%)	塩化メチレン (重量%)			
実施例5	C-1400	3.7	80	20	15	2900	◎
" 6	"	"	"	シクロヘキサン	"	4100	×
" 7	"	"	60	"	40	"	5100
" 8	"	"	80	塩化メチレン	20	3600	×
" 9	"	"	60	"	40	"	4000
" 10	BP/Z5 *1	5.2	100	---	0	11200	×
" 11	BP/FL5 *2	3.7	"	---	0	2700	×
比較例2	C-1400	"	0	テトラヒドロフラン	100	900(SU)	×
" 3	"	"	0	ジオキサン	"	6800	~
" 4	"	"	0	シクロヘキサン	"	7900	~
" 5	BP/Z5 *1	5.2	0	塩化メチレン	"	26000	◎
" 6	BP/FL5 *2	3.7	0	"	"	4450	~

\*1 : BP/Z5 : ビスフェノール-Aとビスフェノール-Z (5モル%) の共重合体 (粘度平均分子量3.7万)

\*2 : BP/FL5 : ビスフェノール-Aとビスフェノール-FL (5モル%) の共重合体 (粘度平均分子量3.7万)

ポリカーボネート濃度はドープ全重量に対するポリカーボネートの重量%である

#### 【0071】

【表3】

番号	WTCで15分間加熱後の残存溶媒量(重量%)	乾燥条件		残存溶媒量(重量%)	透明度-%値(%)	光学等方性ターティン(nm)	熱吸収率(%)	備考
		(℃)	(min)					
実施例5	9.8	135	30	1.4	0.9	7	0.4	外観透明
	~6	15.0	"	1.8	0.5	6	---	"
	~7	20.0	"	2.0	0.9	7	2.0	"
	~8	9.2	130	1.5	0.7	6	---	"
	~9	9.0	"	2.0	1.1	5	---	"
	~10	9.8	135	30	1.3	4	0.3	"
	~11	9.9	"	1.4	"	5	---	"
	比較例2	9.7	130	"	2.1	27.7	0.8	白濁化
~3	12.0	135	"	2.7	0.3	11	---	外観透明
~4	32.1	"	"	4.5	13.6	12	1.8	白濁化
~5	8.3	120	10	0.9	0.3	9	---	外観透明
~6	8.3	"	"	1.0	0.1	8	---	"

【0072】 [参考例1] ビスフェノール-A由来のポリカーボネート(粘度平均分子量3,7・10<sup>4</sup>)のポリカーボネートを塩化メチレンに溶解して20重量%の溶液から、膜厚10.2μmのフィルムを作製した。

【0073】このフィルムについて種々の温度で引っ張り試験を行い、弾性限界の範囲で強度(T')と伸度(E)との比(P/E)を求めた。また対応する温度で種々の伸度(E)に対応する位相差(R<sub>e</sub>/E)を測定し、R<sub>e</sub>/Eを求めた。結果を表4に示す。

【0074】表4から明かなごとく、P/EおよびR<sub>e</sub>/Eは温度に大きく依存した。特に、P/Eはフィルムのガラス転移点(T<sub>g'</sub>=158°C)に近づくと激減した。P/EとR<sub>e</sub>/Eの値から求めたR<sub>e</sub>/Pは逆にT<sub>g'</sub>に近づくに従って急増した。R<sub>e</sub>/T'の値から、膜

厚10μm、1m幅のフィルムを巻き取る場合に、R<sub>e</sub>を例えれば10nm以下に抑えるために許される最大張力(T)を求めることが出来る。表4から明かなように、Tも温度がT<sub>g'</sub>に近づくに従って激減する。例えば、100°Cでは20kgまで許されるのに対して、150°Cでは僅か0.76kgの小さい力がかかると位相差10nmにまで達する。この結果は、残留溶媒を含まないフィルムであるにもかかわらず、T<sub>g'</sub>近傍では僅かな力でも光学歪が生じることを示している。残留溶媒を含むとT<sub>g'</sub>が大幅に低下するために更に微少の応力により光学歪が生じる。

#### 【0075】

【表4】

温度(℃)	P/E (kg/mm <sup>2</sup> )	R <sub>e</sub> /E (nm)	R <sub>e</sub> /P (nm/kg/mm <sup>2</sup> )	T (kg)
100	110	5.6 × 10 <sup>3</sup>	5.1 × 10 <sup>1</sup>	20
110	110	4.5 × 10 <sup>3</sup>	5.0 × 10 <sup>1</sup>	20
120	72	4.3 × 10 <sup>3</sup>	6.0 × 10 <sup>1</sup>	17
130	48	3.6 × 10 <sup>3</sup>	7.5 × 10 <sup>1</sup>	13
140	4.4	3.4 × 10 <sup>3</sup>	7.7 × 10 <sup>2</sup>	1.3
150	1.8	2.3 × 10 <sup>3</sup>	1.3 × 10 <sup>3</sup>	0.76
160	0.47	1.7 × 10 <sup>3</sup>	3.7 × 10 <sup>3</sup>	0.27

【0076】 [参考例2] 参照例1で用いたポリカーボネートを塩化メチレン、1,3ジオキサン、1,4ジオキサン、1,2ジクロロエタン、シクロヘキサンにそれぞれ溶解して、20重量%の溶液を調製した。これらの溶液から乾燥条件を変化させることにより残留溶媒量の異なる膜厚10.0μmのフィルムを作製し

た。これらのフィルムのガラス転移点(T<sub>g'</sub>)を図1に示す。図から明かなごとくT<sub>g'</sub>は検討したすべてのフィルムについて残留溶媒量が増すに従って著しく低下了。また、低下の程度は溶媒の種類に大きく依存した。

【0077】 [実施例12] ビスフェノール-Aと2,

2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(モル比9.5:1.5)からなる粘度平均分子量 $4 \cdot 4 \cdot 10^4$ のポリカーボネート共重合体を1.3ジオキソランに溶解した20重量%溶液を用いて連続製膜を行った。

【0078】キャスティング装置は、ダイからベルトへ押し出し、ベルトが4段階に区分された前乾燥炉に接続されている方式を採用した。また、後乾燥炉はベルトから剥離したフィルムがら段階に区分された炉を採用した。この装置を用いて、キャストした後、前乾燥炉の温度を逐次、40、80、90℃に昇温し、最後に40℃にして冷却した。そして、残留溶媒量が13.5重量%のフィルムにした。この段階でベルトからフィルムを剥離して後乾燥炉に送った。後乾燥炉の温度を残留溶媒量に応じて40℃(残留溶媒量13.5%, Tg' = 50℃)、75℃(残留溶媒量5.5%, Tg' = 91℃)、100℃(残留溶媒量3.2%, Tg' = 113℃)、120℃(残留溶媒量1.2%, Tg' = 141℃)、140℃(残留溶媒量0.8%, Tg' = 145℃)に昇温して乾燥フィルムを得た。かくして得られたフィルムの残留溶媒量は0.3重量%であった。厚みは100±1.3μmであり極めて均質であった。また透過率は91%であった。その位相差(Re)は17±2nmであり極めて異方性およびその変動範囲の小さいフィルムであった。

【0079】【実施例13～17】表5に示すポリカーボネート樹脂をジオキソランに加えて50℃で十分攪拌を行い、15%濃度の溶液を作成した。室温に保持したポリカーボネート樹脂溶液を、60℃に保持したステン

レス基板にクリアランス0.8mmのドクターブレードで流延して、約2分間放置後、90℃で10分間、120℃で20分間予備乾燥した後、基板よりフィルムを剥離した後、135℃で本乾燥を行った。得られたフィルムの膜厚、残存溶媒量及びターデーション値を測定して( $R_{40} - R_0$ )・ $10^4 / M_w$ を求めた。結果を表5に示す。表中、番号の末尾のアルファベットのAは予備乾燥が終了段階の試料、同様に末尾のBは本乾燥終了の試料を表す。

【0080】【実施例18】表5に示すポリカーボネート樹脂をジオキソランに加えて50℃で十分攪拌を行い、15%濃度の溶液を作成した。室温に保持したポリカーボネート樹脂溶液を、40℃に保持したステンレス基板にクリアランス0.8mmのドクターブレードで流延して、約2分間放置後、40℃で10min、80℃で80min乾燥し、基板よりフィルムを剥離した。得られたフィルムの膜厚、残存溶媒量及びターデーション値を測定して( $R_{40} - R_0$ )・ $10^4 / M_w$ を求めた。この実験では比較例と同じ初期温度で乾燥した。結果を表5に示した。

【0081】【比較例7～12】実施例18と同じ操作を、溶媒を塩化メチレンに変更し25℃で攪拌溶解した以外全て同様に行った。乾燥は40℃で10分間、80℃で80分間、基板よりフィルムを剥離後本乾燥は130℃で1時間行った。そのた測定は実施例と同様に行つた。結果を表5にまとめた。

【0082】

【表5】

番号	ポリカーボネット			フィルムの特性値					
	種類 (割合)	分子量 (万)	膜厚 (μm)	残存溶媒量 (wt%)	レターデーション (nm)			MOF*	
					R <sub>0</sub>	R <sub>10</sub> -R <sub>0</sub>	MOF*		
実 施 例	13 13A 13B	ビスフェノールA (5モル%) " " "	3.7	9.4 9.0	7.9 0.4	6.5 6.0	7.2 6.9	1.91 1.87	
	14 14A 14B	ビスフェノールA (4モル%) " " "	6.9	9.0 8.8	6.0 1.2	4.7 3.9	10.5 8.5	1.52 1.23	
15 15A 15B	EX72J-4A (9モル%) EX72J-4A (2モル%)	[ ]	5.3	11.7 10.9	7.3 0.9	6.7 6.1	10.7 9.2	2.00 1.73	
	16 16A 16B	EX72J-4A (9.7モル%) ビスフェノールFL (3モル%)	7.3	9.4 9.6	7.7 1>	5.4 6.9	12.4 11.8	1.70 1.61	
17 17A	EX72J-4A (9.9モル%) EX72J-4FL (1モル%)	[ ]	7.8	8.9	>7	5.8	14.2	1.82	
	18 18A	ビスフェノールA (9.0モル%) ビスフェノールFL (1.0モル%)	16.0	8.8	10.8	7.3	21.5	1.84	
比 較 例	7 7A 7B	ビスフェノールA (5モル%) " " "	3.7	10.3 10.1	7.5 1>	4.3 5.4	15.3 15.2	4.11 4.09	
	8 8A 8B	ビスフェノールA (6モル%) " " "	6.9	11.2 10.1	7.3 1>	5.4 3.9	22.9 25.2	3.31 3.65	
9 9A 9B	ビスフェノールA (9.8モル%) ビスフェノールA (2モル%)	[ ]	5.3	9.4 8.7	7.1 1>	9.4 6.8	21.7 16.5	4.09 3.17	
	10 10A 10B	EX72J-4A (9.7モル%) ビスフェノールFL (3モル%)	7.3	8.6 10.4	8.5 1>	9.2 8.3	32.7 29.3	4.75 4.00	
11 11A	ビスフェノールA (6モル%)	[ ]	10.5	11.0	>7	9.0	88.8	8.45	
	12 12A	ビスフェノールA (9.0モル%) ビスフェノールFL (1.0モル%)	16.0	7.0	7.7	6.7	76.8	4.8	

$$*: MOF : (R_{10} - R_0) \cdot 10^4 / M_w$$

【0083】 [実施例19] ビスフェノールAとビスフェノールFL (5モル%) の共重合体 (粘度平均分子量3.7万) をシオキソランに溶解してドープを製作した (樹脂濃度20重量%)。このドープを実施例4と同じ方法でキャストしてフィルムを製作した。このフィルムの残存溶媒量は0.9%であった。このようにして得られたポリカーボネットフィルムを160°C、170°C、180°Cの各温度で1分間予備加熱をした後、縦一軸延伸を行い、位相差フィルムを得た。得られた位相差フィ

ルムの複屈折特性を測定した結果を表6に示した。

【0084】 本発明のポリカーボネットフィルムは、延伸形成温度の変化によるレターデーションの変化量が小さいため、該フィルムのレターデーションのバラツキは小さく、例えは液晶表示装置に用いられる位相差フィルムとして良好に使用できる極めて均一な複屈折特性を有するフィルムである。

#### 【0085】

#### 【表6】

	延伸成形 温度 (°C)	延伸倍率	リターデーション (nm)	延伸成形温度の変化による リターデーションの変化量
実施例19	160	1.3	480	
	170	1.3	300	16.5 nm/°C
	180	1.3	150	
比較例13	160	1.3	800	
	170	1.3	420	33.0 nm/°C
	180	1.3	140	

【0086】 [比較例13] 実施例19で使用した共重合体を塩化メチレンに溶解してドープを製作した (樹脂濃度20重量%)。このトープを実施例4と同じ方法でキャストしてフィルムを製作した。このフィルムの残存溶媒量は2.5%であった。このようにして得られたポリカーボネットフィルムを使用し、実施例4と同様な方法で、位相差フィルムを製造した。得られた位相差フィルムの複屈折特性を測定した結果を表6に示した。

【0087】 [実施例20] 9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンおよびビスフェノール-A

(モル比=2.5/7.5) をビスフェノール成分とするポリカーボネット樹脂 (粘度平均分子量5.5×10<sup>4</sup>) 1.5重量部を1,3-ジオキソラン8.5重量部に加えて、室温で10時間攪拌することにより、透明粘ちような溶液を得た。この溶液のドープ粘度は30°Cで4.1×10<sup>3</sup> cP.s であり高い溶液粘度を示した。この溶液を光路長1cmの石英セルに入れて求めたヘイズ値は0.4%であり極めて透明性が高かった。また、この溶液を1週間室温で放置しても、そのヘイズ値は0.5%であり、白濁現象やゲル化は認められなかった。

【0088】得られた溶液をドクターナイフを用いてステンレス基板上にキャストして、風速1m/秒の乾燥器の中で90℃で20分、さらに177℃で60分で乾燥して膜厚9.7μmの透明未延伸フィルムを得た。得られたフィルムの残留溶媒は0.33%であった。また、フィルムの光透過率は500nmの可視光で90.7%，ハイブ値は0.9%であり極めて透明性が高いものであった。また590nmの可視光で測定したリタデーション（Re）は<10nmであり、光学等方性が高いものであった。得られたフィルムの破断強度は7.1kg/mm<sup>2</sup>、破断伸度は9.5%、初期モジュラスは205kg/mm<sup>2</sup>であり極めて丈夫であった。

【0089】こうして得られた未延伸フィルムを200℃で20%一軸延伸して配向フィルムを得た。この延伸フィルムのReは520nmであり所望の複屈折性を示すフィルムを得た。この両相軸は延伸方向と一致し、正の複屈折性を示すことが示された。また、この複屈折斑は<10nmであり、きわめて複屈折斑が小さかった。また、このフィルムのTgは197.1℃であり、高い耐熱性を示した。

【0090】【実施例2-1】9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンおよびビスフェノール-A（モル比=4.0:6.0）をビスフェノール成分とするポリカーボネート樹脂（粘度平均分子量5.7・10<sup>4</sup>）1.5重量部を1,3-ジオキソラン8.5重量部に加えて、室温で10時間攪拌することにより、透明粘ちような溶液を得た。この溶液のハイブ値は0.5%であり極めて透明性が高かった。また、この溶液を1週間室温で放置しても、そのハイブ値は変わらず、白濁現象やゲル化は認められなかった。

【0091】得られた溶液をドクターナイフを用いてステンレス基板上にキャストして、風速1m/秒の乾燥器の中で90℃で20分、さらに195℃で60分で乾燥して膜厚9.7μmの透明未延伸フィルムを得た。得られたフィルムの残留溶媒は0.27%であった。また、フィルムの光透過率は90.3%，ハイブ値は0.5%であり極めて透明性が高いものであった。またリタデーション（Re）は<10nmであり、光学等方性が高いものであった。得られたフィルムの破断強度は7.6kg/mm<sup>2</sup>、破断伸度は9.0%、初期モジュラスは200kg/mm<sup>2</sup>であり極めて丈夫であった。

【0092】こうして得られた未延伸フィルムを220℃で25%一軸延伸して配向フィルムを得た。この延伸フィルムのReは480nmであり所望の複屈折性を示すフィルムを得た。この両相軸は延伸方向と一致し、正の複屈折性を示すことが示された。また、この複屈折斑は<10nmであり、きわめて複屈折斑が小さかった。また、このフィルムのTgは214.5℃であり、高い耐熱性を示した。

【0093】【実施例2-2】1,1-ビス(4-ヒドロ

キシフェニル)シクロヘキサンおよびビスフェノール-A（モル比=4.0:6.0）をビスフェノール成分とするポリカーボネート樹脂（粘度平均分子量3.6・10<sup>4</sup>）2.0重量部を1,3-ジオキソラン8.0重量部に加えて、室温で10時間攪拌することにより、透明粘ちような溶液を得た。

【0094】この溶液粘度は、30℃で1.9・10<sup>3</sup>cP/sであった。この溶液のハイブ値は0.6%であり極めて透明性が高かった。また、この溶液を1週間室温で放置しても、そのハイブ値は変わらず、白濁現象やゲル化は認められなかった。得られた溶液をドクターナイフを用いてステンレス基板上にキャストして、風速1m/秒の乾燥器の中で90℃で20分、さらに147℃で60分で乾燥して膜厚1.02μmの透明未延伸フィルムを得た。得られたフィルムの残留溶媒は0.13%であった。また、フィルムの光透過率は91.0%，ハイブ値は0.7%であり極めて透明性が高いものであった。またリタデーション（Re）は<10nmであり、光学等方性が高いものであった。

【0095】こうして得られた未延伸フィルムを171℃で延伸率15%一軸延伸して配向フィルムを得た。この延伸フィルムのReは530nmであり所望の複屈折性を示すフィルムを得た。また、この複屈折斑は<10nmであり、きわめて複屈折斑が小さかった。また、このフィルムのTgは166.5℃であり、高い耐熱性を示した。

【0096】【実施例2-3】1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンおよびビスフェノール-A（モル比=5.7:4.3）をビスフェノール成分とするポリカーボネート樹脂（粘度平均分子量2.2・10<sup>4</sup>）2.8重量部を1,3-ジオキソラン7.2重量部に加えて、50℃で5時間加熱攪拌することにより、透明粘ちような溶液を得た。この溶液のドープ粘度は30℃で3.2・10<sup>3</sup>cP/sであり高い溶液粘度を示した。この溶液を光路長1cmの石英セルに入れて求めたハイブ値は0.3%であり極めて透明性がかった。また、この溶液を1週間室温で放置しても、溶液粘度もハイブ値も変化しなかった。

【0097】得られた溶液をドクターナイフを用いてステンレス基板上にキャストして、50℃で10分、90℃で10分間、120℃で10分間、160℃で60分間加熱乾燥して9.8μmの透明未延伸フィルムを得た。得られたフィルムの光透過率は500nmの可視光で92.0%，ハイブ値は0.3%であり透明性は極めて高いものであった。また、590nmの可視光で測定したリタデーション（Re）は<10nmであり、光学等方性が高いものであった。得られたフィルムの破断強度は6.3kg/mm<sup>2</sup>、初期モジュラスは196kg/mm<sup>2</sup>であり極めて丈夫であった。また、ガラス転移点（Tg）は207℃であり高い耐熱性を示した。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1で製造したフィルムのガラス転移点( $T_g'$ )と残留溶媒濃度との関係を示す。

## 【符号の説明】

A 塩化メチレンを溶媒として使用した場合。

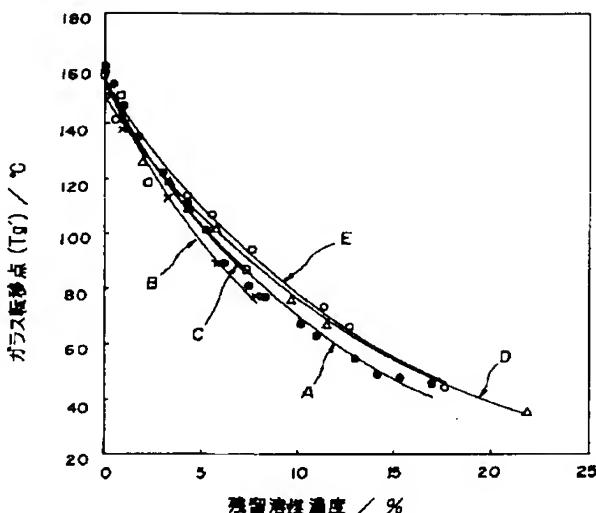
B ジオキソランを溶媒として使用した場合。

C 1, 2-ジクロロエタンを溶媒として使用した場合。

D ジオキサンを溶媒として使用した場合。

E シクロヘキサンを溶媒として使用した場合。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.CI. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 2 F 1/1335

5 1 0

// B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 69:00

(72) 発明者 新田 英昭

(72) 発明者 佐々木 肇

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人  
株式会社東京研究センター内